

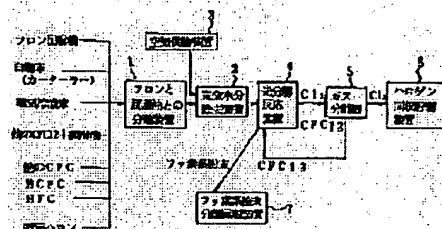
DECOMPOSITION.RESOURCE MAKING TREATMENT DEVICE FOR FLUOROCARBON OR THE LIKE BY ULTRAVIOLET LIGHT AND TREATING METHOD.. THEREFOR

Patent number: JP7096174
Publication date: 1995-04-11
Inventor: OOTAKE KUNINOBU; others: 04
Applicant: TOKYO ELECTRIC POWER CO INC:THE
Classification:
- international: B01J19/12; A62D3/00; B01D53/34; B01D53/70
- european:
Application number: JP19930239970 19930927
Priority number(s):

Abstract of JP7096174

PURPOSE:To establish a continuous decomposition.resource making treatment system of fluorocarbon, etc., by ultraviolet light and to put the system into practice use.

CONSTITUTION:A lubricating oil is separated and removed from a recovered fluorocarbon, etc., (specified fluorocarbon, substitutive fluorocarbon, halon or halogen-containing org. solvent) using a separating device 1 of the fluorocarbon, etc., from the lubricating oil at normal temp. and normal pressure, and the moisture being the inhibiting factor in the decomposition of the fluorocarbon, etc., by the ultraviolet light is completely separated while feeding air from an air feeding device 3 at a completely moisture removing device 2. The fluorocarbon is decomposed at a photo-decomposition reaction device 4, and the produced gas consisting essentially of chlorine is separated with a gas separating membrane 5, and chlorine is recovered at a halogen recovering.storage device 6, and an unreacted fluorocarbon is recovered simultaneously to the photo-decomposition reaction device 4 to execute again the photo-decomposition reaction. In the case of bromine, the bromine is separated by gas-liquid separation from the unreacted fluorocarbon. The fluorine-based power being a photo-decomposition reaction product is recovered at a fluorine-based power separating and recovering device 7.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-96174

(43)公開日 平成7年(1995)4月11日

(51)Int.Cl.⁹ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所

B 0 1 J 19/12

Z 8822-4G

A 6 2 D 3/00

Z A B 9234-2E

B 0 1 D 53/34

Z A B

B 0 1 D 53/ 34

Z A B

1 3 4 E

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-239970

(22)出願日 平成5年(1993)9月27日

(71)出願人 000003687

東京電力株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目1番3号

(72)発明者 大竹 邦信

東京都千代田区神田神保町2丁目2番30号

東京電力株式会社開発研究所内

(72)発明者 大山 毅

東京都千代田区神田神保町2丁目2番30号

東京電力株式会社開発研究所内

(74)代理人 弁理士 松永 孝義

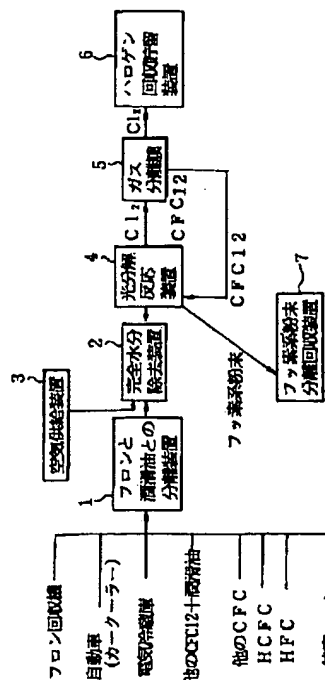
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 紫外光によるフロン等の分解・資源化処理装置と処理方法

(57)【要約】

【目的】 紫外光によるフロン等の連続的分解・資源化処理システムを確立して、そのシステムの実用化を図ること。

【構成】 回収されたフロン等(特定フロン、代替フロン、ハロンまたはハロゲン含有有機溶剤)はフロン等と潤滑油との分離装置1により常温、常圧で潤滑油を分離除去し、完全水分除去装置2において空気供給装置3から空気を供給しながらフロン等の紫外光による分解の阻害要因である水分を完全に分離する。光分解反応装置4でフロンの分解を行い、塩素を主要成分とする生成ガスをガス分離膜5により分離し、ハロゲン回収・貯留装置6で塩素を回収し、また、同時に未反応のフロンは光分解反応装置7に回収して再度光分解反応をさせる。臭素の場合は未反応ハロンと気液分離により分離する。フッ素系粉末分離回収装置7で光分解反応生成物であるフッ素系粉末を回収する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 特定フロン、代替フロン、ハロンまたはハロゲン含有有機溶剤の少なくとも一種以上のフロン等に空気を光分解反応促進物質として添加して紫外光により光分解させ、固体生成物とハロゲン生成物を分離して無害化する紫外光によるフロン等の分解・資源化処理方法において、

前記フロン等から潤滑油を常温、常圧で分離除去し、潤滑油分離後のフロン等と空気とから完全に水分を分離除去して紫外光により光分解反応を行い、生成物からハロゲン化合物を分離回収することにより連続的に供給される前記フロン等を処理することを特徴とする紫外光によるフロン等の分解・資源化処理方法。

【請求項2】 特定フロン、代替フロン、ハロンまたはハロゲン含有有機溶剤の少なくとも一種以上のフロン等に空気を光分解反応促進物質として添加して紫外光により光分解させ、固体生成物とハロゲン生成物を分離して無害化する紫外光によるフロン等の分解・資源化処理装置において、

前記フロン等から潤滑油を常温、常圧で分離除去するフロン等と潤滑油との気液分離装置と、光分解反応促進物質として添加する空気の供給装置と、前記二つの装置から供給されるフロン等と空気とから完全に水分を分離除去する完全水分分離装置と、完全に水分が分離されたフロン等と空気を導入する紫外光照射部を備えた光分解反応装置と、光分解により生成するガス状または液状ハロゲン化合物を分離する分離装置と、該分離装置で分離されたハロゲン化合物を回収するハロゲン回収・貯留装置とを備え、前記各装置を用いて連続的に供給される前記フロン等を処理することを特徴とする紫外光によるフロン等の分解・資源化処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は特定フロン（以下、CFCと言うことがある。）およびハロン、代替フロン（HCFC、HFC）またはハロゲン含有有機溶剤等のフロン類似物質（以下、特定フロンを含めて前記物質をフロン等と言うことがある。）の分解・資源化処理方式に関するもので、特に紫外光を用いて効率よくフロン等を分解し、資源化処理するシステムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 冷凍機、冷蔵庫、空調機、エアロゾル、電子部品やドライクリーニングの洗浄剤等に使用されているCFCが大気中に放出され、成層圏まで上昇し、そこで太陽光により光分解され、遊離された塩素原子がオゾン層を破壊すると言われている。また、CFCの1分子当たりの赤外線吸収断面積はCO₂分子よりも2桁近く大きく、CFCによる地球温暖化効果は1分子当たりCO₂の1～2万倍に達すると推定している研究報告もある。そこでCFCの使用量の削減の必要性が叫ばれて

2

いるが、現在のCFC削減対策としては、大気への放出を抑制する方法とCFC代替化方法がある。そのうち大気への放出を抑制する方法は（a）回収、再利用方法と（b）分解方法に分けられるが、使用済みCFCは分解することが現実的な対策であり、これまで、種々のフロン分解方法が検討されているが、未だ実用化には至っていない。

【0003】 また、オゾン層破壊物質の規制条約であるモントリオール議定書の1992年締約国会合で、HCFCについて2020年までに原則的生産全廃が決まった。また、HFCはオゾン層の破壊はないが、地球温暖化には影響し、将来なんらかの規制が行われると推察される。また、特に、既に20年近く家庭用ルームクーラーなどに使用され、現在、国内でも年間3万トン以上生産されているHCFC22の無害化処理の問題は、CFCのその次に重要な問題となっている。そこで、これらHCFC、HFCの代替フロンについても無害化処理を行うことができれば、さらに地球環境保護に貢献できる。本発明者らは先に、連続的に供給されるガス状のフロンに最も高い分解率を達成する特定波長を持つ紫外線を照射してフロンを分解し、反応生成物と未反応フロンを分離膜で連続的に分離するフロンの連続分解分離方法と装置を開発し、特許出願をした（特願平3-306297号、特願平4-137311号）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記本発明者らの特許出願発明は化学的処理なしで連続的にフロンを分解分離する方法と装置に関するものであるが、各種用途に使用されている前記フロン等を回収して、これを前記連続的分解分離処理に供給することおよびフロン等の分解生成物を回収することを含めたフロン等の分解・資源化処理システムは確立していない。そこで、本発明の目的は、紫外光によるフロン等の分解・資源化処理システムを確立して、そのシステムの実用化を図ることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は次の構成で達成される。すなわち、特定フロン、代替フロン、ハロンまたはハロゲン含有有機溶剤の少なくとも一種以上のフロン等に空気を光分解反応促進物質として添加して紫外光により光分解させ、固体生成物とハロゲン生成物を分離して無害化する紫外光によるフロン等の分解・資源化処理方法において、前記フロン等から潤滑油を常温、常圧で分離除去し、潤滑油分離後のフロン等と空気とから完全に水分を分離除去して紫外光により光分解反応を行い、生成物からハロゲン化合物を分離回収することにより連続的に供給される前記フロン等を処理する紫外光によるフロン等の分解・資源化処理方法、または、

【0006】 特定フロン、代替フロン、ハロンまたはハロゲン含有有機溶剤の少なくとも一種以上のフロン等に

空気を光分解反応促進物質として添加して紫外光により光分解させ、固体生成物とハロゲン生成物を分離して無害化する紫外光によるフロン等の分解・資源化処理装置において、前記フロン等から潤滑油を常温、常圧で分離除去するフロン等と潤滑油との気液分離装置と、光分解反応促進物質として添加する空気の供給装置と、前記二つの装置から供給されるフロン等と空気とから完全に水分を分離除去する完全水分分離装置と、完全に水分が分離されたフロン等と空気を導入する紫外光照射部を備えた光分解反応装置と、光分解により生成するガス状または液状ハロゲン化合物を分離する分離装置と、該分離装置で分離されたハロゲン化合物を回収するハロゲン回収・貯留装置とを備え、前記各装置を用いて連続的に供給される前記フロン等を処理する紫外光によるフロン等の分解・資源化処理装置である。

【0007】特定フロンの分解の最適波長は190nm付近にあることを先の発明者らの前記特許出願発明で報告したが、その際に用いた低圧水銀ランプの性能が185nm以下の波長の出力が不可能なものであった。したがって、最も効率的に本発明のフロン等を分解できる波長は185nm以下の可能性がある。本発明で分解される特定フロン(CFC)を例示するとCFC11(CCl₃F)、CFC12(CCl₂F₂)、CFC113(CCl₂F-CClF₂)、CFC114(CClF₂-CClF₂)、CFC115(CClF₂-CF₃)であり、本発明のフロン類似物質とは、ハロン(1211:CF₃ClBr、1301:CF₃Br、2402:CF₃BrCF₂Br)、代替フロンHCFC(22:CHF₂Cl、123:CHCl₂CF₃、141b:CH₃CCl₂F)、代替フロンHFC(134a:CH₂FCF₃)、ハロゲン含有有機溶剤(四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン)等である。なお、HFCについては用いる紫外線ランプの波長が他のものとは異なるものを使用する必要がある。

【0008】

【作用】本発明によれば、回収されたフロン等から紫外線の照射により有害物質を生成するおそれのある潤滑油を常温、常圧で分離除去する。そして、光分解反応させるが、このとき光分解反応促進物質として空気中の酸素を用いる。空気を酸素源として用いることで低コストの反応促進物質とすることができる。また、光分解反応装置に水分が混入していると光分解反応中に人体に有害なフッ化水素が生成するので、完全に水を除去したフロン等および空気を導入する必要がある。光分解反応で生成した塩素(フロン、1,1,1-トリクロロエタンの場合)、臭素(特定ハロンの場合)はガス分離膜等の分離装置で容易に除去され、その回収・貯留装置に溜められ

る。また光分解反応で生成したフッ素系粉末は固体なので、光分解反応装置から分離され、その回収装置に回収される。

【0009】本処理方法の原理は、オゾン層で起こっている紫外線によるフロン等のハロゲン原子光解離反応を、地上の反応容器の中で効率よく行うことである。そのため、オゾン層破壊物質は、すべて本方法で無害化処理できることになる。

(分子軌道法による紫外光によるフロン等の分解反応解析・反応予測)本発明者らの前記先の出願において、CFCの紫外光による分解反応解析をパソコンを用いて分子軌道法(PM3)により計算を実施して、次のことを予測した。

【0010】(i)CFC5種とCFCラジカルのC-Cl、C-F、C-C結合の強さを計算すると、CFC5種とCFCラジカル(塩素解離ラジカル)の相違にかかわらず、C-Cl結合が約10eV、C-F結合が約14.5eV、C-C結合が約12eVが得られ、紫外線の波長を限定すれば結合エネルギーの一番小さいC-Cl結合のみ光解離する可能性が高い(表1参照)。

(ii)CFC5種と前記CFCラジカルの光分解反応(C-Cl解離)のポテンシャル曲線からCFCとCFCラジカルは各励起状態の極小点付近で塩素解離曲線と交差し、特定のUVにより塩素原子を解離することが示される。

【0011】本発明においても、先の前記特許出願と同様に、HCFCについては、CFCとほぼ同じ波長で光分解でき、主生成ガスも塩素であることが、計算化学の分子軌道法(パソコンMOPAC/386(Ver6.0対応版、東レシステムセンター社製)およびMOPAC Ver6.01(日本化学プログラム交換機構JCPPE PROGRAM P015、大型コンピュータ用)を用いて分子軌道法(PM3)による計算)によって確認した。

【0012】今回の紫外光による反応解析ならびに反応予測により、以下の結論を得た。

(i)オゾン層破壊物質は共通の光分解反応を行う。表2に示した特定ハロン、HCFC代替フロン、ハロゲン含有有機溶剤などの特定フロン以外のオゾン層破壊物質については光分解反応を検討した(HFC134aおよび1,1,1-トリクロロエチレンはオゾン層破壊物質ではないが比較のため検討を行った)。その結果、特定フロンを含めたオゾン層破壊物質は、共通の光分解反応を行うことが推察できた。

【0013】a、光分解反応の最適波長は、互いに近い値をとる(表1、表2参照)。

【表1】

特定フロンの光分解反応*に必要な励起エネルギー

特定フロン の種類	CFC11 (CCl ₃ F)	CFC12 (CCl ₂ F ₂)	CFC113 (CCl ₂ F- CClF ₂)	CFC114 (CClF ₂ - CClF ₂)	CFC115 (CClF ₂ - CF ₃)
励起エネルギー	85.17	84.10	83.34	80.41	78.40



【0014】

* * 【表2】

フロン類似物質		構造式	励起エネルギー (kcal/mol)
ハロン	1211	CF ₂ ClBr	73.23
	1301	CF ₃ Br	64.86
	2402	CF ₂ BrCF ₂ Br	74.64
(代替フロン)	22	CHF ₂ Cl	82.15
HCFC	123	CHCl ₂ CF ₃	68.42
	141b	CH ₃ CCl ₂ F	64.08
HFC	134a	CH ₂ FCF ₃	163.82
有機溶剤	四塩化炭素	CCl ₄	66.59
	トリクロロエタン	CH ₃ CCl ₃	73.20
	トリクロロエチレン	C1HC=CCl ₂	107.41

【0015】b、特定ハロンでは臭素原子、特定フロン、HCFC代替フロン、有機溶剤では塩素原子がそれぞれ解離する。

c、光解離はS₁(最低励起一重項状態)の極小点付近でT₁(最低励起三重項状態)ハロゲン原子解離ポテンシャル曲線と交差し、ハロゲン原子を解離する。

d、比較のため実施したHFC134aは紫外線で光分解することが判明し、その光解離反応は、C-C結合解離反応が起こり、S₁から直接解離する。またその最適分解波長は、オゾン層破壊物質の約1/2の短波長側にあるので、他の物質とは別の光源の選択が必要である。

e、比較のため実施したトリクロロエチレンの光解離反応は、C=C結合の解離である。またその最適分解波長はオゾン層破壊物質よりも短波長側にある。

【0016】(ii) 特定ハロンならびにHCFC代替フロンは、酸素ラジカルなどによる特定原子引き反応を受ける。特定ハロンならびにHCFC代替フロンについて図2の計算モデルを用いて酸素原子ラジカルや塩素原子ラジカルによる特定原子引き反応を検討した。その

結果、特定ハロンならびにHCFC代替フロンは、特定フロンと同様に酸素原子ラジカルや塩素原子ラジカルや臭素原子ラジカルから分子内の塩素原子および水素原子の引きを受けることがわかった。

上記(i)(ii)の結果から、本発明の方法は特定フロンに対してのみならず紫外光による無害化再資源化処理法(酸素を反応促進気体として使用)であるが、他のオゾン層破壊物質に対しても適切なガス分離膜を選定することで、紫外光による無害化再資源化処理(酸素を反応促進気体として使用)が可能であることが判明した。

【0017】

【実施例】本発明の実施例を図面と共に説明する。本実施例では特に断らない限りフロンとフロン類似物質を代表してフロンの回収とその分解・資源化処理について述べる。本実施例の紫外光によるフロンの分解・資源化処理システムの概略構成図を図1に示す。各種回収されたフロンは、まずフロンと潤滑油との分離装置1により潤滑油を分離除去する。ついで、フロンの紫外光による分解の阻害要因である水分を完全に分離するために、フロ

7

ンは完全水分除去装置2に通される。反応促進気体の空気は空気供給装置3から導入し、完全水分除去装置2を通して水分を除く。こうして、光分解反応装置4において、フロン分解を行い生成した塩素ガス（ハロンの場合は臭素液体なので（臭素は沸点58.8℃）なので、ガスとは容易に分離回収できる。）を主要成分とするガスをガス分離膜5により分離し（臭素の場合は分離膜不要）、ハロゲン回収・貯留装置6で塩素（または臭素）を回収し、また、同時にガス分離膜で分離（ハロンの場合は気液分離）された未反応のフロン（ハロン）は光分解反応装置4に回収して再度光分解反応をさせる。また、光分解反応で生成するフッ素系粉末はフッ素系粉末分離回収装置7に回収する。

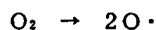
【0018】（1）冷媒中のフロンと潤滑油との完全分離装置1

カークーラーや電気冷蔵庫の冷媒は、CFC12と潤滑油とが重量比で約1:1の割合で構成されている。前記潤滑油は芳香族炭化水素系を含む鉱油系のものが使用されている。

（分子軌道法による潤滑油の反応解析・反応予測）電気冷蔵庫やカークーラーの圧縮機の潤滑油はナフテン系、パラフィン系および芳香族系で構成されている。そのため実験に先立ち、ナフテン系、パラフィン系および芳香族系潤滑油の各構成成分の光分解特性を前記大型コンピュータ及びパソコンを用いて分子軌道法（PM3）による計算を実施し、以下の結論を得た。

【0019】a、ナフテン系、パラフィン系潤滑油の光励起エネルギー（C-H結合の解離）は、低圧水銀ランプの最短紫外線185nm波長の2倍以上のエネルギー（1/2以下の短波長の紫外線）が必要である。そのため低圧水銀ランプでは光解離しない。

b、芳香族系は低圧水銀ランプの185nmで、C-H結合が光解離する可能性がある。さらに芳香族系ラジカルと特定フロンの光解離で生成する塩素ラジカルと結合すると、毒性の強い化合物が生成する危険性がある。そのため潤滑油は、光分解反応装置4に導入する前に完全に除去しなければならない。芳香族炭化水素のうち、化学構造によっては、低圧水銀ランプの波長もしくはCFC12の最適光分解波長の紫外線で光化学反応を起こす（ベンゼン：122.94kcal/mol、トルエン：122.45kcal/mol、イソブチルベンゼン：121.45kcal/mol、ナフタレン：103.80kcal/mol、β-イソブチルナフタレン：104.62kcal/mol）。またCFC12*



この酸素原子が、反応式（2）、（3）に示すように、フロンの塩素原子引き抜き反応を起こし、フロンの分解を促進させることが計算化学である分子軌道法と実験結

8

*の光分解反応によって生じた塩素ラジカルや酸素（反応促進気体）の光分解反応で生成した酸素原子と、この芳香族炭化水素とが化学反応を起こすと、多種類の化合物が生成する可能性が大きい。特にダイオキシンやPCBなどの塩素系有害物の生成が危惧される。そのため、潤滑油とCFC12とは、完全に分離し、CFC12のみ反応装置に導入する必要がある。

【0020】（フロンと潤滑油との分離装置1の構造）

CFC12と潤滑油との混合物は、常温・常圧の状態にすると沸点差（CFC12：-29.79℃、潤滑油250℃以上）からCFC12のみ気体状態で取り出し、純粋のCFC12として無害化して光分解反応装置4に導入できることが判明した。しかし、常温で気体状態のCFC12のみ取り出す場合、潤滑油中にCFC12が約5%残留する。潤滑油中のCFC12は、潤滑油と化学的な結合ではなく、物理的な結合をしているだけなので、100℃～200℃の温度で2時間程度置くと、その沸点差からCFC12のみ取り出すことができる。

【0021】そこで、実用的な分離装置にするために、図3に示すように、フロンと潤滑油との分離装置1は多段に分離器10を配置する構成とする。各分離器10の入口にはフロン回収機等により回収されたカーエアコン、電気冷蔵庫の冷媒の導入ダクト11が接続され、フロンと霧状の微量の潤滑油の混合物が該入口ダクト11から導入され、常温・常圧の分離器10内でCFC12と潤滑油との分離が行なわれる。分離されたフロンは分離器10の出口から次の段の分離器10の入口にダクト11を介して導かれる。出口近傍の分離器10内にはフェルト状のフィルタ12を設け、霧状の潤滑油がフロンに同伴して出口から出ないようにしている。また、分離された液状の潤滑油は分離器10底部に設けられた潤滑油溜め13に溜められる。このとき、フロンとの分離を完全にするために、分離器10内に入口からフロンと潤滑油の混合物が吹き込まれる方向に対向する位置に邪魔板15を設け、これに導入された該混合物流を吹き付けて潤滑油の飛散防止を図ることもできる。こうして、フロンと潤滑油の混合物を多段の分離器10を経由させることで、回収フロンから潤滑油を完全に分離することができる。

【0022】（2）空気を反応促進気体として用いた紫外光によるフロン分解

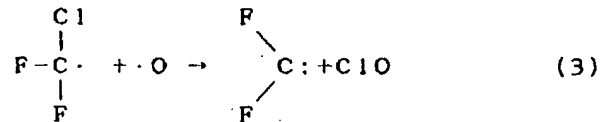
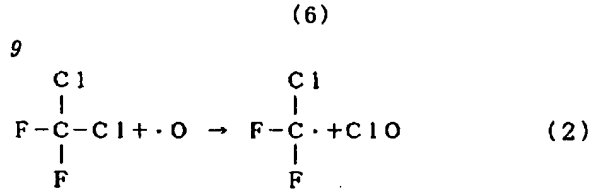
紫外光によるフロン分解には反応促進気体に酸素を用いる。酸素分子は水銀ランプの185nmの紫外線で次式（1）のように酸素原子に光分解する。

（1）

果から判明した。

【0023】

【化1】



この酸素分子の供給源として、外気の空気をそのまま用いることができれば、本実施例の装置はシンプルでコンパクトになる。たとえば、酸素ポンプもしくはPSA (pressure swing adsorption) 装置などを処理装置に繰り込まずに済む。なお、純酸素と空気とでフロン分解促進に差がないことは、実験により確認している。



そこで、実験ならびに計算化学から、窒素酸化物の発生について考察した。その結果、反応容器中では式(2)、(3)および(4)の反応が、競争反応の形で起こっているが、圧倒的に式(2)、(3)の反応が起こっていて、窒素酸化物の生成はごく微量であることが判明した。空気とフロンを混合させてUV反応器に導

※【0024】(空気とフロン共存下での紫外光による窒素酸化物発生実験) 低圧水銀ランプの185nmの紫外線は、酸素分子を光分解し、酸素原子を発生させる。空気を酸素の供給源として使用した場合は、この酸素原子と窒素分子とが反応し、反応式(4)にしたがって人体に有害な窒素酸化物が生成することが危惧される。



※き、2本の低圧の水銀ランプ32W (冷陰極型：理工科学(株)製)により紫外光を照射した後、発生した窒素酸化物(NO_x)量を窒素酸化物計測器で計測した。その結果を表3に示す。

【0025】

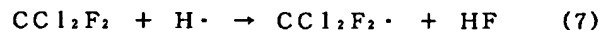
【表3】

空気 (ml/分)	CFC12 (ml/分)	UV照射 の有無	NO _x 濃度 (ppm)
1000	0	無	0
1000	0	有	0
500	500	無	0
500	500	有	0.2

このように、NO_xの最大で0.2ppmであり、空気とフロンを混合させて紫外光での反応において、特にNO_xの生成は問題ないことが判明した。

【0026】(3)完全水分除去装置2

冷媒を光分解反応装置4に導入する場合、冷媒に混入した水分も必ず入る。また、反応促進気体として外気の空



特に式(7)の反応は、人体に有害なフッ化水素(HF)を発生させる。さらに、このHFは水分の存在下でフッ化水素酸となり光分解反応装置4の壁面のガラスを腐食していく、危険な化学物質である。また、式(5)の紫外光による水分子の光分解反応は、フッ化水素生成の原因となる水素ラジカル生成反応である。さらに、式(6)の反応はフロン分解反応促進化学物質である酸素原子を消費させる無駄な反応である。

【0027】本実施例の完全水分除去装置2は光分解反応装置4への導入直前のフロン流路と空気流路に吸湿材

★気を使用する場合においても、空気と一緒に水分が混入する。これらの水分を前記反応装置4導入前に脱水装置により完全に除去しないと、反応装置中に混入した水分による余分で有害な次式(5)～(7)の反応が生じる。

を充填した吸湿装置(図示せず)を何段も使用した強力な吸湿効果を有する構成からなる。吸湿材としては、吸湿効果が大きくかつ人体に無害で取扱いが簡単な、ゼオライトや塩化カルシウムなどを使用する。こうして、潤滑油を分離除去したフロンと反応促進気体として使用する空気中に含まれる水分を完全に除去する。

【0028】(4)紫外光による光分解反応装置4

光化学反応装置4がガラス容器で作製されている場合、容器内部の中央部に設けられた紫外線発生部から照射される紫外線がガラスを透過して外部に達する。また、光

線ランプを交換中、フロンは光分解しないが、未反応フロンはガス分離膜5により連続的に光分解反応装置4にフィードバックされる。そのため、この場合も運転を停止せずにランプの交換ができる。

【0034】また、従来の図示しない開放型反応容器における紫外線ランプの冷却は空冷により行われている。空冷の方法は反応容器の複数の紫外線ランプ間の空洞部と反応容器外周部壁面と紫外線ランプとの空隙に空気を強制的に流す開放型反応容器である。そのため、空冷用の空気（酸素）に紫外線が吸収され、反応容器に行くべき紫外線がここで消費される。また、紫外線を吸収した酸素は、光分解反応を起こし、酸素原子やオゾンに一部変化する。この酸素原子やオゾンを含んだ空冷用の空気は、そのまま外部に放出されるが、その中に含まれる酸素原子やオゾンは、微量でも人体に有害（オゾンの8時間作業環境は、0.1ppm以下）である。しかし、酸素原子およびオゾンは反応容器の中ではフロンの分解を促進させる貴重な化学物質である。

【0035】そこで、従来の開放型反応容器ではなく、図4に示すような紫外線ランプ21を反応容器20内に収納する形式の光分解反応装置4の場合には、図示のように密閉型反応容器20として、反応容器20に紫外線ランプ21冷却用の空洞部を設けず、反応に供するフロンと水分除去した反応用の空気（酸素）で紫外線ランプ21を冷却する。このことにより次の利点が生じる。すなわち、①微量でも人体に有害な酸素原子やオゾンが外気に放出されない。②冷却で発生した酸素原子やオゾンは、無駄なくフロン処理反応に使用される。

【0036】また、図5に示すような光源部20aと反応容器20bとを光ファイバー25または高反射ミラー26で接続する光分解反応装置4の場合には、図6に示すように光源部20aと反応容器20bとを接続する空気とフロンの混合ガスの流路にコック33を設け、光源部20aの紫外線ランプ21の交換時には、該コック33により前記ガス流路34を閉じ、光源部20aに付設したガス溜め36に光源部20a内のガスを一旦溜めて置き、光源部20aを光反応系の外部で使用済みの該ランプ21を外した後、再度光反応系に戻したときに再び、前記ガス流路34のコック33とガス溜めのコック37を開き、連続反応を再開する。

【0037】(6) ガス分離膜5

本実施例のガス分離膜5は本発明者らの先の特許出願発明に詳細に述べたように、

(i) シリコン中空系膜（永柳工業（株）製M-60、M-80）

(ii) ポリイミド中空系膜（宇部興産（株）製UM-A1）

のいずれかを用いる。本実施例の連続法では、シリコン中空系膜よりポリイミド中空系膜の方が、塩素ガスの

分離能力が高かった。また、ポリイミド中空系膜を約150℃に昇温させると分離度が高い値を示すので、ポリイミド中空系膜を用いる分離膜を加熱した状態で用いることが好ましい。

【0038】(7) ハロゲン回収・貯留装置6

紫外光によるフロン分解・資源化処理方法の主生成物は塩素ガスまたは臭素である。塩素ガスは工業的には有益であるが、人体には有毒である（塩素ガスの8時間作業環境は、0.5ppm以下）。そのため、ガス分離膜5で未反応フロンから分離した塩素ガスを、安全・確実に回収・貯留する装置が必要となる。本実施例のハロゲン回収・貯留装置6は、カークーラーのフロン回収機と同じ原理で、ガス分離膜を透過し、未反応フロンより分離した塩素ガスを回収・貯留するものである。すなわち、塩素ガスを圧縮機で圧縮し、高温・高圧ガスとし、その圧縮ハロゲンガスを凝縮器で放冷して液体塩素にし、液体状態でポンペに回収・貯留する。このように、カークーラーのフロン回収機の原理（場合によっては、回収機そのもの）が適用できるのは、カークーラーの冷媒であるCFC12の沸点と塩素の沸点とがかなり近い値であるためである。

【0039】(8) フッ素系粉末分離回収装置7

反応中間体の重合によって生成されるフッ素系粉末は、ガス流体とともに装置内を移動する。そのため、ガス分離膜5の手前にフェルト状のフィルタ及びフィルタから落下するフッ素系粉末の溜め（フッ素系粉末分離装置7）を設け、ガス流体からフッ素系粉末を分離回収する。また反応容器20の下にも落下するフッ素系粉末の溜め（図示せず）を設け、回収を行う。

【0040】(9) 発泡材料中のフロンの分解・資源化処理装置

発泡用CFCの年間使用量は、約4万トンであり、わが国全体のCFC使用量の25%を占めている。フロンの種類でいうと、CFC11で約2.5万トン、CFC12で約1.2万トン年間に使用されている（1988年実績）。これら使用済発泡材料中のフロンは、圧壊などで処分を行うと、大気中に放出する。また放置ないし埋め立て処分すると、徐々に発泡材料が劣化し、それに伴いフロンが大気中に放出する。そのため、使用済発泡材料中のフロンについても、無害化処理を行う必要がある。使用済発泡材料は、少量個別に回収されるので、回収事業所で無害化処理を行うことが、合理的である。発泡材料中のフロンは、発泡材料を電動油圧等を用いて、常温に近い温度で圧縮力だけで圧縮させて、フロンを放出させ、フロン回収装置によりフロンを収容器中に回収する。回収したフロンは、そのまま紫外光によるフロン分解・資源化処理装置に導入し、無害化する。また、この発泡材料の圧縮により、発泡材料の母材そのものも減容化されるメリットもある。

【0041】以上述べたように、本実施例により、電気

冷蔵庫、カークーラー、家庭用クーラー等に充填された少量個別の冷媒を回収してフロン等を容易に分解して無害化し、資源化处理することができる。本実施例のシステムは薬品処理工程がなく、また、常温、常圧に近い処理条件で処理でき、さらに、全自動の連続処理装置であるので、操作性が良い。また、本実施例の装置は可搬でシンプルな装置として提供できる。

【0042】

【発明の効果】本発明により、実用的な連続的にフロンおよびフロン類似物質の分解・資源化处理システムが確立できる。また、本発明のシステムは薬品処理工程がなく、常温、常圧に近い処理条件で処理でき、連続処理装置であるので操作性が良いシンプルなシステムである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例のフロンの分解・資源化处理システムの概略図である。

【図2】 原子引き抜き反応の反応計算モデルである。

【図3】 本発明の実施例のフロンと潤滑油の完全分離

装置の図である。

【図4】 本発明の実施例の光分解反応装置を示す図である。

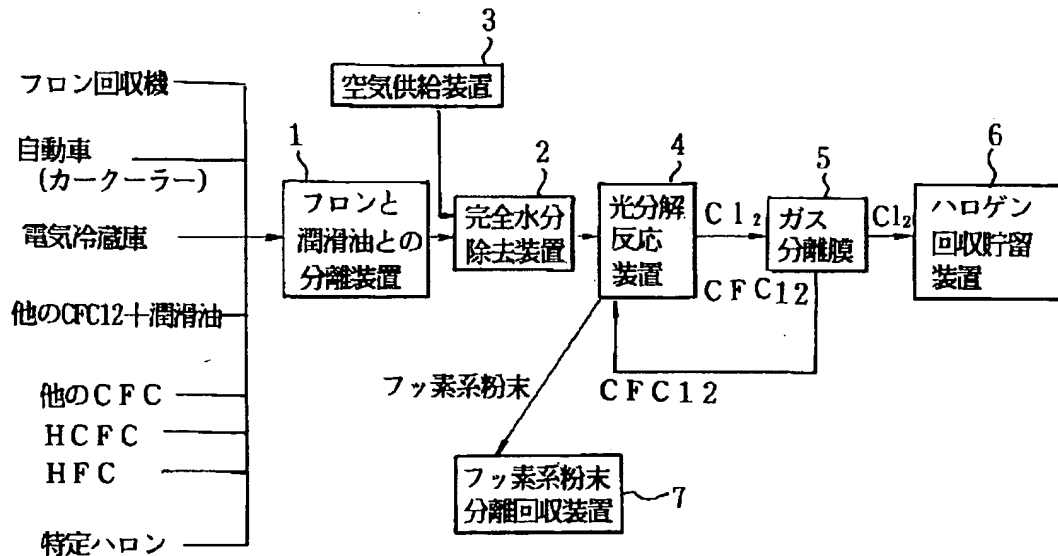
【図5】 本発明の実施例の光分解反応装置を示す図である。

【図6】 本発明の実施例の光分解反応装置を示す図である。

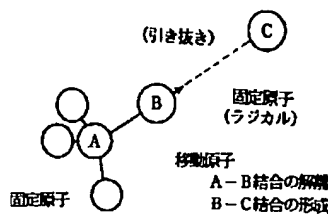
【符号の説明】

1…フロンと潤滑油との分離装置、2…完全水分離装置、3…空気供給装置、4…光分解反応装置、5…ガス分離膜、6…ハロゲンガス回収・貯留装置、7…フッ素系粉末分離回収装置、10…分離器、11…冷媒の導入ダクト、12…フェルト状のフィルタ、13…潤滑油溜め、15…邪魔板、20…ガラス反応容器、20a…光源部、20b…反応容器、21…紫外線ランプ、22…紫外線反射膜、23…紫外線、24…集光レンズ、25…光ファイバーケーブル、26…高反射ミラー、27…接続管、30…回転軸、34…ガス流路

【図1】

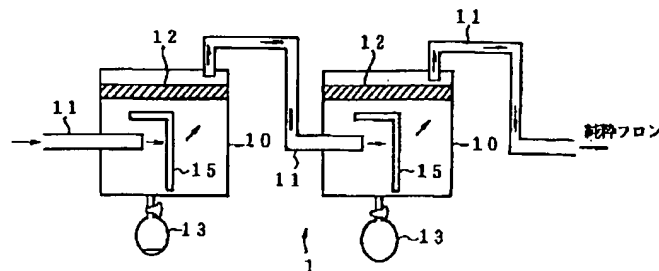


【図2】

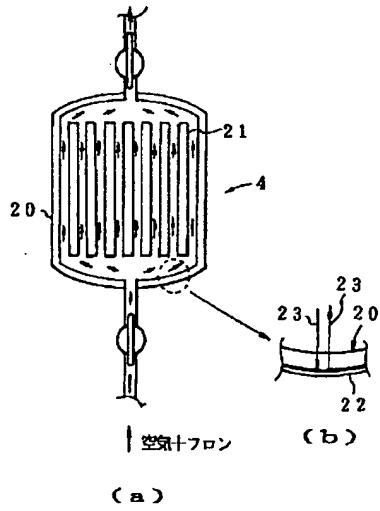


引き抜き反応計算モデル

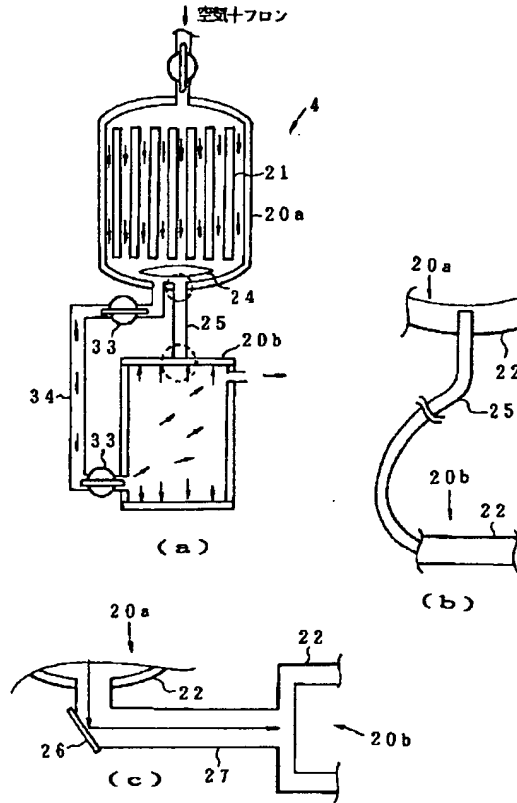
【図3】



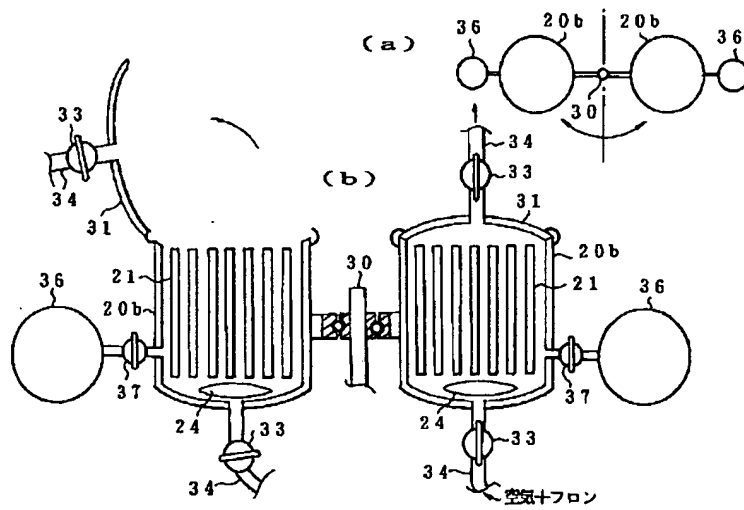
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

B 0 1 D 53/70

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 坂井 久

京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リ
サーチパーク 株式会社関西新技術研究所
内

(72) 発明者 趙 興哲

京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リ
サーチパーク 株式会社関西新技術研究所
内

(72) 発明者 森川 茂

京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リ
サーチパーク 株式会社関西新技術研究所
内